

2) Ti, V 等の特殊元素の添加により 鑄塊組織を改善すると共に硫化物系介在物の形態を改変分散すると共に無害化を計る。前報および続報するチタン滓処理材においてチタンの添加により硫化物系介在物の形態が改変せられ鋼塊内部に一様に分散し大型介在物にならないため超音波試験の成績が良好となつたのは斯る対策の成功した一例といえよう。なお V の添加に対しては現在当所で検討中である。

3) 前項迄は主として硫化物系介在物の性状ならびに分布状況に重点を置いて考察した地疵を伴うゴーストの消滅乃至は軽減対策について説明した。斯る欠陥の原因の一部は酸化物系介在物による所も大きいようである。大型鋼塊中で問題になる酸化物系介在物の大部分は矢張り外来介在物 (exogeneous inclusion) であり一部が内来介在物 (indigeneous inclusion) と考えられる。いずれも造塊過程で生成せられたものであるからこれらを消滅ないしは軽減するには造塊作業の検討が重要とならう。

4) 非金属介在物の立場から見たゴーストの消滅ないしは軽減対策について説明したが大型鋼塊では中心部は必然的に粗鬆となり完全に鍛錬する事は困難であるから斯る粗鬆部を軽減する造塊法の検討が不可欠であろう。

## V. 結 言

大型鋼塊のゴースト部に關連して分析, sulphur print, macro etch および非金属介在物の形態観察等を行いゴースト部の偏析, 発生位置および析出形態について若干考察を加え, これらの検討結果からゴーストの消滅ないしは軽減対策について説明した。

### (3) チタン滓処理による鋼質改良に関する研究 (III)

(大型鋼塊のゴースト部に対するチタン滓処理の効果)

Studies on Improvement of Steel Quality by TiO<sub>2</sub> Slag Treatment (III)

(Effect of TiO<sub>2</sub> Slag Treatment on Ghost Zone of Large Ingot)

T. Shimose, et alii.

神戸製鋼所, 研究部

工 高 尾 善一郎・工 下 瀬 高 明  
工 平 野 坦・工 官 本 醇

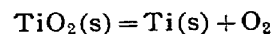
## I. 結 言

前々報においてチタン滓を電気炉滓に若干添加して鋼滓中 TiO<sub>2</sub> の鋼塊組織におよぼす影響を添加法としての長所, 鋼塊の硫黄偏析, 脱酸, 脱窒, 結晶粒度, 機械的性質の諸点について調査し間接添加法が直接添加法に比較し優れている事を説明しさらに前報において大型鋼塊のゴースト部に關連して分析, sulphur print, macro etch および非金属介在物の形態観察等からゴーストの発生原因および防止対策について説明したがこれらの結果を参照してさらに溶鋼中チタンの熱力学的性質について考察し脱硫に対するチタンの効果を実測し斯るチタンの硫化物系介在物に対する効果を狙つた塩基性電気炉鋼滓のチタン滓処理操業を 10 t 塩基性電気炉についてふたたび繰返し行い大型炉における再現性について実験したので以下報告する。

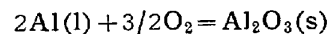
## II. 実 験 結 果

1) 溶鋼中チタンの熱力学的性質: チタン滓をアルミニウムで還元してチタンを溶鋼へ還元せしめようとする場合塩基性鋼滓中に存在する遊離の酸化物が還元せられる危険がある。還元量は鋼滓の流動性とも密接な関係があり操業上適当な処置が必要であるが TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, FeO 等の Al による被還元性について検討した。

### (a) TiO<sub>2</sub>

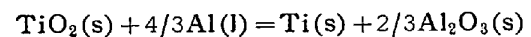


$$\Delta F^0 = 217,600 - 41 \cdot 9T \quad \dots\dots\dots (1)$$



$$\Delta F^0 = 400,000 + 76 \cdot 6T \quad \dots\dots\dots (2)$$

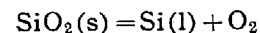
(1), (2) 式より



$$\Delta F^0 = -49,067 + 9 \cdot 17T$$

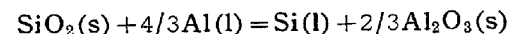
$$\Delta F_{1600}^0 = -31,892 \text{ cal}$$

### (b) SiO<sub>2</sub>



$$\Delta F^0 = 214,300 - 47T \quad \dots\dots\dots (3)$$

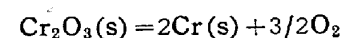
(2), (3) 式より



$$\Delta F^0 = -52,366 + 4 \cdot 07T$$

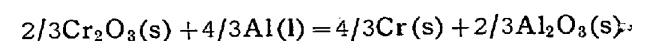
$$\Delta F_{1600}^0 = -44,733 \text{ cal}$$

### (c) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



$$\Delta F^0 = 265,050 - 60 \cdot 4T \quad \dots\dots\dots (4)$$

(2), (4) 式より



$$\Delta F^0 = -89,967 + 10 \cdot 8T$$

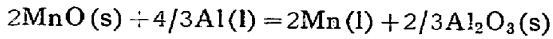
$$\Delta F_{1600}^0 = -67,866 \text{ cal}$$

(d) MnO



$$\Delta F^0 = 97,000 - 21 \cdot 4T \dots\dots\dots (5)$$

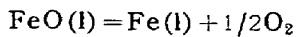
(2), (5) 式より



$$\Delta F^0 = -72,667 + 8 \cdot 267T$$

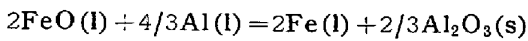
$$\Delta F_{1600}^0 = -57,183 \text{ cal}$$

(e) FeO



$$\Delta F^0 = 56,830 - 11 \cdot 94T \dots\dots\dots (6)$$

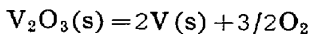
(2), (6) 式より



$$\Delta F^0 = -153,006 + 27 \cdot 186T$$

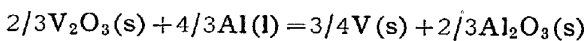
$$\Delta F_{1600}^0 = -102,087$$

以上の計算結果よりこれらの硫化物より酸素 1 モルを Al により還元する場合の難易は  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  の順となる。したがって塩基性鋼液中にこれらの酸化物が遊離の形で存在する場合には特に Si が多量還元されないように操業に注意する必要がある。また鋼液の酸化力が非常に低下するため溶鋼の拡散脱酸が強力に行われる事は前表より明らかであろう。なお参考のために  $\text{V}_2\text{O}_5$  の Al による被還元性を計算するとつぎのごとくなる。



$$\Delta F^0 = 287,300 - 54 \cdot 3T \dots\dots\dots (7)$$

(2), (7) 式より



$$\Delta F^0 = -75,133 + 14 \cdot 866T$$

$$\Delta F_{1600}^0 = -47,288 \text{ cal}$$

即ち  $\text{SiO}_2$  より幾分還元されやすいことが想像される。したがって Ti, V 等を同時に還元せしめた場合の塊組織および硫化物系介在物の性状ならびに分布状況に及ぼす影響等は今後の研究課題として興味深いように考えられる。

2) 脱硫に対するチタンの効果: 溶鋼中チタンの脱硫力に関する文献は極めて少くジルコニウムと共に溶鋼中で脱硫力を有することは知られているが余り強力でないように報告されている。酸性平炉溶鋼は塩基性に比較し硫黄量が相当高含有量で一定であり、とくに石灰期においては活性酸素も少くまた窒素も塩基性に比較し少ないのでチタンによる溶鋼の脱硫力を測定するには好都合であると考えられる。

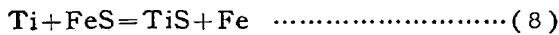
酸性平炉石灰期に Herty 試料採取金型にチタンリボンを入れ炉内容鋼中に浸漬した場合 (ポンプ試料と略称する) 同時に炉前に溶鋼を汲出しチタン線によりチタンを添加した場合 (汲取試料と略称する) および真空管共振式 8kW 高周波炉を使用し予め真空処理を施した電解鉄を原料としてシスターアルミナ坩堝中で溶製せる Fe-Ti-S 系試料の三つの場合について硫黄固定力を比較検討した。文献によれば FeS および MnS 型硫黄は (1+4) HCl に溶解するが TiS はほとんど溶解しないといわれている。したがって (1+4) HCl により可溶性および不溶性硫黄を分別定量し得るわけであるが検討の結果 TiS 型硫黄も漸次 (1+4) HCl に浸されることを知った。すなわちチタンマン炉を使用してアルゴン雰囲気中で電解鉄を溶解し硫化鉄により硫黄を 0.243% 添加せる試料 MFeS および同じく硫黄を 0.247% 添加後金属チタンを過剰に加えた試料 MTiS の両者につき液温 80°C (1+4) HCl により発生法で可溶性硫黄を一定時間毎に定量した。一方全硫黄の分析は燃焼法により行つた。検討結果を Fig. 1 (省略会場で掲示) に示す。同図から試料が完全に分解したと思われる 60mn 後より直線的に硫黄が発生していることより TiS 型硫黄は一部 (1+4) HCl に浸されるものと思われるゆえ上記のごとき方法で FeS+MnS 型硫黄と TiS 型硫黄とを分別定量する場合には分解時間を試料分解後 30mn と定めた。したがって斯る方法によればチタンの硫黄固定力は若干低くなる傾向がある。Table 1 に実験結果を示す。Fig. 2 (省略会場で掲示) は含チタン量と硫黄固定率との関係を示すものでポンプ試料は汲取試料よりも良結果を得ているがこれは溶鋼の酸化によりチタンが消費された結果によるものと考えられるので更に Fig. 3 (省略会場で掲示) にチタン酸化の影響を除去して考えるため全チタン量から酸化物および窒化物型チタン量を差引いたチタン量と硫黄固定率との関係を示した。Fig. 2~3 において汲取試料と Fe-Ti-S 系とは結果が近似していることが知られる。ポンプ試料が少量のチタンで良結果を得るのは原因不明であるが温度降下に伴う副反応の影響のように考えられる。上記の実験により製鋼炉内において精錬された溶鋼中におけるチタンの硫黄に対する反応の概略を知り得たが出鋼、造塊作業により溶鋼が相当酸化される危険がある。したがってチタンマン炉雰囲気にて酸性平炉材 (C 0.31%, Mn 0.62%, Si 0.26%, P 0.025%, S 0.027%, Cu 0.09%, Ni 0.04%, Cr 0.04%) をマグネシア坩堝を使用再溶解し見掛けの Ti-S 平衡を測定した。この場合の脱硫作用としては

Table 1.

Specimens	No.	Ti sol. (%)	Ti insol. (%)	Σ Ti (%)	Ti (Ode + Nde) (%)	Σ Ti-Ti (Ode + Nde) (%)	S sol. (%)	S insol. (%)	Σ S (%)	S fix. (%)
Bomb sample	1	0.002	0.027	0.029	0.010	0.019	0.013	0.012	0.027	44.5
//	2	0.016	0.078	0.094	0.017	0.077	0.008	0.017	0.027	63.0
//	3	0.010	0.052	0.062	0.011	0.051	0.008	0.017	0.027	63.0
//	4	0.004	0.077	0.081	0.019	0.062	0.005	0.020	0.027	74.0
//	5	0.004	0.085	0.089	0.017	0.072	0.006	0.019	0.027	70.5
//	6	0.004	0.140	0.144	0.026	0.0118	0.005	0.020	0.027	74.0
Poured sample	1	0.080	0.020	0.280	0.025	0.255	0.011	0.014	0.027	52.0
//	2	0.037	0.187	0.224	0.029	0.195	0.006	0.019	0.027	70.5
//	3	0.040	0.275	0.315	0.030	0.285	0.008	0.017	0.027	63.0
//	4	0.103	0.560	0.663	0.026	0.637	0.002	0.023	0.027	85.1
//	5	0.040	0.460	0.500	0.037	0.463	0.005	0.020	0.027	74.0
Fe-Ti-S	1	1.106	0.196	0.302	0.055	1.247	0.005	0.043	0.048	90.0
//	2	0.920	0.177	0.097	0.050	1.047	0.005	0.037	0.042	88.4
//	3	0.210	0.063	0.273	0.008	0.265	0.008	0.014	0.021	66.6
//	4	0.054	0.053	0.107	0.036	0.076	0.023	0.020	0.043	46.5

Table 2.

Temperature (°C)	No.	Ti sol. (%)	Ti insol. (%)	Σ Ti (%)	S sol. (%)	[Ti] sol. [S] sol.	log[Ti]sol [S] sol.	Melting temperature(°C)	1/T	Reference
1550	1	0.018	0.040	0.058	0.024	$43.2 \times 10^{-5}$	-3.3645	1550	$5.48 \times 10^{-4}$	Sample
//	2	0.022	0.054	0.076	0.024	$52.8 \times 10^{-5}$	-3.2774	1530	$5.55 \times 10^{-4}$	3g
//	3	0.034	0.081	0.115	0.026	$88.4 \times 10^{-5}$	-3.0536	1540	$5.51 \times 10^{-4}$	//
1600	1	0.043	0.087	0.130	0.017	$73.1 \times 10^{-5}$	-3.1361	1610	$5.31 \times 10^{-4}$	//
//	2	0.050	0.093	0.143	0.016	$80.0 \times 10^{-5}$	-3.0969	1580	$5.40 \times 10^{-4}$	//
//	3	0.103	0.132	0.235	0.013	$133.9 \times 10^{-5}$	-2.8730	1590	$5.36 \times 10^{-4}$	//
//	4	0.095	0.145	0.240	0.010	$95.0 \times 10^{-5}$	-3.0223	1600	$5.33 \times 10^{-4}$	//
1700	1	0.140	0.160	0.300	0.022	$308.0 \times 10^{-5}$	-2.5115	1700	$5.06 \times 10^{-4}$	//
//	2	0.147	0.163	0.310	0.019	$279.3 \times 10^{-5}$	-2.5544	1710	$5.04 \times 10^{-4}$	//
//	3	0.121	0.194	0.315	0.016	$193.6 \times 10^{-5}$	-2.7131	1670	$5.14 \times 10^{-4}$	Sample
//	4	0.125	0.208	0.333	0.013	$162.5 \times 10^{-5}$	-2.7378	1710	$5.04 \times 10^{-4}$	2g



なる反応を考え脱硫生成物が TiS であると仮定して見掛けの平衡定数を求める事とした。チタン添加は径 2 mm のチタン線を使用しチタン添加後一定温度に 10mn 間保持し内径 7mm, 外径 9mm の不透明石英管で溶鋼を吸上げ水中に急冷して試料を採取した。测温には白金-白金ロザウム熱電対及び光高温計を併用し 1550°C, 1600°C, 1700°C の各温度で溶解を行った。硫黄は別に添加しなかつたが坩堝から幾分か加硫される。Table 2 に実験結果を示す。同表から平衡定数の温度函数式として次式を得る。

$\log K = \log [Ti] \% [S] \% = -13,636/T + 4.18 \dots (9)$

この結果からつきのごとき点が知られよう。

- (1) チタンによる脱硫作用は低温程よく進行する。
- (2) 可溶性チタン量が多い程脱硫作用が強力に行われる。したがって実際の鋼浴中では添加チタンが酸素、窒素らと反応して不溶性チタンとならないよう脱酸、脱窒を完全に行つた後であれば硫黄の固定化は、より効果的であろう。

3) 10 t 塩基性電気炉におけるチタン滓処理実験: 10 t 塩基性電気炉において鑄鋼 (A B 25) および鍛鋼 (F 5) につき溶解実験を行つた。前者においては 20% チタン滓およびチタノクックス (95% TiO<sub>2</sub>) を併用し後者においては 64% チタン滓を使用した。(供試材およびチタン滓組成会場揭示) 還元期除滓後石灰と共にチタン滓を投入し均一に熔融後 Al shot または削粉を散布した。Table 3, 4 (省略) にそれぞれの鋼, 鋼滓分析値を示す。これから明らかなるごとく出鋼により Σ Ti は減少しておりその中とくに可溶性 Ti sol の減少および化合物型 Ti insol の増加が著るしく Al についても同様な傾向が認められる。すなわちこれらの元素が出鋼による活性元素の増加を抑制していることが明らかである。また全硫黄の約 73% が TiS として固定されている。チタン滓処理前の全窒素は 0.007% でこの中化合物型窒素は 0.0033% であるが出鋼材中の全窒素 0.0110% はすべて化合物型窒素でありチタンの強力な窒素固定力を示している。真空溶解法による全酸素は 0.0088% でとくに少ないとはいえないが SiO<sub>2</sub> が減少しかつ活性

酸素の少いことは前表の Al, Ti の分析値より容易に想像し得る所である。過脱酸による鋼中水素の増加も一応考慮されるが分析値は普通法と大差がない。なお Ti, Al のため微細な B 型介在物が幾分増加することは止むを得ない。前記 F 5 試験材より製作したクランク軸 2 本の超音波探傷結果は極めて優秀で大型の非金属介在物の集団的存在は認められなかつた。

### III. 結 言

前報に引続き大型鋼塊のゴースト部に対するチタン滓処理の効果に関する検討の一環として溶鋼中チタンの熱力学的性質について考察し脱硫に対するチタンの効果を実測し斯るチタンの硫化物系介在物に対する効果をねらった塩基性電気炉鋼滓のチタン滓処理操業を 10 t 塩基性電気炉についてふたたび繰返し行い大型炉における操業の安定性を確認すると共に鋼質におよぼす影響を検討した。

## (4) 消耗電極溶解法に依る鋼の熔解に関する研究 (I)

### 低炭素肌焼鋼の熔解 (1)

(炉内圧力の影響について)

Studies on the Application of Consumable Electrode Method to Steel Melting (I)  
(Melting of Low Carbon Case—Hardening Steel No. 1—Effect of Inner Pressure in the Furnace on the Ingotism)

T. Yukawa, et alii.

神戸製鋼所, 研究部

高尾善一郎・草道 英武・○湯河 透

### I. 結 言

当社は昭和 27 年チタニウム溶解の研究を開始し去る昭和 29 年末大型インゴットの生産を開始した。チタニウムは多くの他の金属にくらべて極めて異つた性質を持っているのでこれを溶解するには所謂“消耗電極二重熔解炉 (Consumable electrode double melting furnace)”によらねばならない。この熔解炉は 1953 年当時米国鉱山局にいたクロール博士, ギルバート氏らとくにチタニウム, ジルコニウムの溶解のために考案したものである。

さてこの熔解炉を用いて耐熱合金, 特殊鋼等種々の高級金属材料を熔製する時は多くの利点が得られる事を筆者らは内外に先んじて確認し既に 1955 年特許申請を終

つた。しかし最近欧米の文献にも同様の報告が掲載されるに到っている。

### II. 消耗電極溶解法の特徴

今日迄に当社が確認した本溶解法の特徴はつぎの諸点である。

(1) 炉内の雰囲気および圧力を広範囲に変えることができる。たとえば真空中の溶解が可能である, しかし真空高周波炉にくらべてとくに有利の点は後述のごとく電極の消耗した部分は滴状になつてプールに落下するので脱ガスの機会にとくに恵まれている点である。

#### (2) 浮揚精錬

電極の消耗した部分は逐次鑄型中に落下し凝固するから layer by layer の鑄造方式となるので消耗電極中に分布していた比重の小さい非金属介在物はつねにプール表面に浮揚し結局ほぼ完全に絞り出されるに到りインゴットの清浄度は著しく向上する。

#### (3) 準連続鑄造

鑄造方式から明らかなごとくこの鑄造方式はアルミニウム, 銅等に採用されている準連続鑄造とまったく同様の方式である。したがつて準連続鑄造のインゴットの持つ特色を有している。すなわち水冷却銅の鑄型に鑄造するので鑄型材からの不純物の混入はまったく考えられない。またたとえばステンレス鋼のごとき鑄引けの大きい材料はこの方法によれば歩留を向上することができ, また偏析の少ないインゴットができるので爾後の加工は極めて容易である。なおこれを完全連続溶解鑄造とすることも勿論可能であると考えられる。

### III. 熔 解 炉 構 造

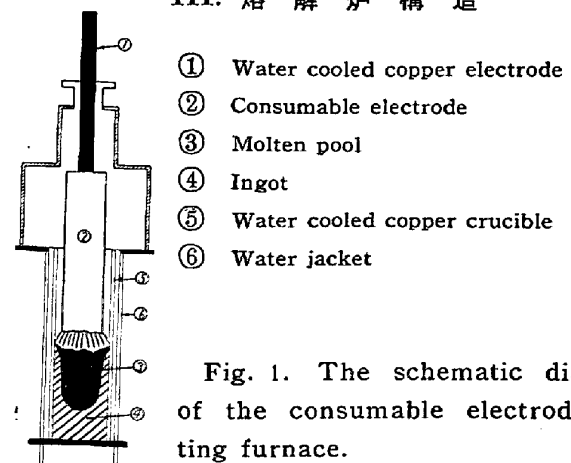


Fig. 1. The schematic diagram of the consumable electrode melting furnace.

熔解炉の構造は Fig. 1 のごとくである。すなわち消耗電極②を水冷銅電極①に取り付け水冷銅鑄型⑤中においてアーク溶解せしめると消耗電極の消耗した部分はプール③中に落下する。電極の消耗が進行するにつれて湯面が上昇して行き鑄型中には layer by layer にインゴ